# رفتار میکروتریبولوژی پوشش‌های الکتروفورتیک نانوکامپوزیتی $HA\text{-}TiO_2$*

حمیدرضا فرنوش[۱]


## چکیده

در این پژوهش، از لایه‌نشانی الکتروفورتیک برای ایجاد پوشش‌های نانوکامپوزیتی $HA\text{-}TiO_2$ با ترکیب ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی تیتانیا بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. آزمون ریزخراش در حالت نیروی پیشرونده برای بررسی چسبندگی، تریبولوژی و اندازه‌گیری چقرمگی شکست پوشش‌ها انجام شد. مقادیر فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش افزایش یافت. بر اساس تئوری مکانیک شکست الاستیک خطی بیشترین مقدار چقرمگی شکست در نمونه کامپوزیتی با ۲۰ درصد وزنی تیتانیا حاصل شد. شیارهای حاصل از آزمون ریزخراش، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شدند.


**واژه های کلیدی** ریزخراش، لایه‌نشانی الکتروفورتیک، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیا

# Micro-tribological Behavior of Electrophoretically Deposited $HA\text{-}TiO_2$ Nanocomposite Coatings

H.R. Farnoush


## Abstract

*In the present study, the $HA\text{-}TiO_2$ nanostructured composite coatings with 0, 10 and 20 wt.% $TiO_2$ were fabricated by electrophoretic deposition on Ti-6Al-4V substrate. Micro-scratch tests in progressive load mode, were examined for evaluation of adhesion strength, tribology and fracture toughness of coatings. The critical contact pressures in micro-scratch test for crack initiation and delamination were increased by the addition of $TiO_2$ content in the coating. Moreover, according to the linear elastic fracture mechanics, the maximum fracture toughness of coatings was obtained for HA-20 wt.% $TiO_2$ sample. The scratch grooves were studied by scanning electron microscope.*


**Keywords** Micro-scratch; Electrophoretic Deposition; Hydroxyapatite; Titania.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۰/۲۴ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱۱/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان.

Email: farnoush@kashanu.ac.ir

**DOI: 10.22067/ma.v0i29.43430**

**مقدمه**

هیدروکسی آپاتیت (Ca10(PO4)(OH)2, HA) به دلیل داشتن خواص زیست‌سازگاری و هدایت‌کنندگی استخوانی عالی به طور وسیعی به عنوان ماده کاشتنی در زمینه بیوپزشکی استفاده می‌شود [1]. باتوجه به اینکه هیدروکسی آپاتیت ترد است، محققین تمایل زیادی به ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت بر سطح فلزی زیرلایه نشان دادند تا از هردو ویژگی خواص مکانیکی فلز زیرلایه و عملکرد زیست‌فعالی سرامیک هیدروکسی آپاتیت استفاده کنند [2-4]. از روش‌های پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر ایمپلنت فلزی می‌توان به افشاندن پلاسمایی [5-8]، سل-ژل [9-11]، الکتروفورتیک [12-15]، لایه نشانی الکتروشیمیایی [16-20]، بیومیمتیک [21-26] و اکسیداسیون میکروقوس [27] اشاره کرد. در میان این روش‌ها افشاندن پلاسمایی به صورت عملی توسعه زیادی یافته است، با این حال این فرآیند به تجهیزات پیچیده و گران نیاز دارد و از آنجایی که فرآیند پوشش دهی آن بر اساس خط دید صورت می‌گیرد، ایجاد پوشش یکنواخت بر ایمپلنت‌های با هندسه پیچیده مشکل است [28-31].

لایه نشانی الکتروفورتیک یک روش شکل‌دهی کلوئیدی است که در آن ذرات کلوئیدی باردار داخل یک سوسپانسیون پایدار به وسیله میدان الکتریکی بر سطح الکترود با بار مخالف (زیرلایه) رسوب می‌کنند [32]. این روش به دلیل کم هزینه بودن، داشتن تجهیزات ساده و توانایی لایه نشانی بر زیرلایه با هندسه پیچیده، اخیرا برای تولید مواد و پوشش‌های سرامیک پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است [32]. همانند سایر روش‌های پوشش‌دهی دمای محیط، به دلیل عدم استحکام کافی ذرات رسوب کرده، عملیات حرارتی در دمای بالا بعد از لایه نشانی انجام می‌گردد [32]. پژوهش‌های قبلی در زمینه لایه نشانی الکتروفورتیک هیدروکسی آپاتیت بر زیرلایه تیتانیومی نشان داده است که به دلیل مزایای زیاد لایه نشانی الکتروفورتیک، روش جذابی برای تولید ایمپلنت‌های بیوپزشکی به حساب می‌آید [32]. با این وجود، اکثر گزارش‌ها حاکی از آن است که پوشش هیدروکسی آپاتیت بر زیرلایه تیتانیومی فاقد استحکام چسبندگی کافی جهت استفاده در مصارف پزشکی است. مشکل اصلی به هنگام تف‌جوشی هیدروکسی آپاتیت به وجود می‌آید. دمای بالای تف جوشی (بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) موجب فرسایش فلز زیرلایه و همچنین تجزیه هیدروکسی آپاتیت می‌شود و از طرفی در اثر تف جوشی هیدروکسی آپاتیت در دمای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به سختی چگالش کامل صورت می‌گیرد. از نقطه نظر دیگر، ضریب انبساط حرارتی زیرلایه تیتانیومی کمتر از پوشش هیدروکسی آپاتیت است ($\alpha_{Ti}$= ۸/۹×۱۰$^{-۶}$ K$^{-1}$, $\alpha_{HA}$= ۱۴-۱۶×۱۰$^{-۶}$ K$^{-1}$) [33]. این اختلاف در ضریب انبساط حرارتی منجر به ایجاد ترک در پوشش به هنگام تف‌جوشی و سرد شدن از دمای بالا می‌شود. برای حل این مشکل می‌توان از ساختار کامپوزیتی پوشش هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم استفاده کرد. با این کار فصل مشترک تیز بین هیدروکسی آپاتیت و تیتانیوم از بین رفته و تنش‌های حرارتی به صورت جهشی بین دو ماده تغییر نمی‌کند و از ایجاد ترک جلوگیری می‌کند ($\alpha_{TiO2}$= ۱۰/۲×۱۰$^{-۶}$ K$^{-1}$). در عمل مشاهده شده است که در روش افشاندن پلاسمایی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در لایه‌های میانی می‌توان استحکام چسبندگی زیرلایه Ti-6Al-4V پوشش یافته از هیدروکسی آپاتیت را افزایش داد [34]. همچنین پیوند پوشش کامپوزیتی $TiO_2$/HA خواص جالب توجهی دارد که اکسید تیتانیم رشد ترک‌ها را متوقف می‌کند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی هیدروکسی آپاتیت با زیرلایه تیتانیومی را به طور محسوسی از بین ببرد [34]. استفاده از نانوذرات مواد پوشش به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، می‌تواند دمای چگالش پوشش را چند صد درجه کاهش دهد و تف جوشی‌پذیری را بهبود بخشد [35,36]. همچنین نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم زیست‌فعالی بهتری نسبت به ذرات درشت دارند [35,36]. سرامیک‌های نانوفاز از گروه مواد کاشتنی ارتوپدی/دندانی محسوب می‌شوند که خواص

استخوان‌سازی مطلوبی دارند [35,36].

در این پژوهش از نانوذرات $HA/TiO_2$ برای ایجاد پوشش الکتروفورتیک کامپوزیتی نانوساختار بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. چسبندگی نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله تئوری هرتز و محاسبه فشار تماسی بحرانی بر اساس تشعشع آکوستیک حاصل از آزمون ریزخراش با هم مقایسه شد. برای اولین بار با استفاده از روش مکانیک شکست الاستیک خطی، سرعت رهایی انرژی در فرآیند ریزخراش محاسبه شد و به وسیله آن چقرمگی شکست برای نمونه‌های پوشش داده شده به روش لایه نشانی الکتروفورتیک تعیین شد.

## روش‌های آزمایشی

در این پژوهش از ورق ۳ میلیمتری از آلیاژ (Grade 5 Ti-6Al-4V، نمونه‌هایی به ابعاد ۳×۲۰×۱۰۰ میلیمتر مکعب به عنوان زیرلایه تهیه شد. همچنین از پودرهای هیدروکسی آپاتیت (Merck 2196, Germany) با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ نانومتر و اکسید تیتانیم ( Degussa P25, Germany) با اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر و سطح ویژه $m^2/g$ ۵۰ (شامل ۷۰٪ آناتاز و ۳۰٪ روتایل) برای تهیه کامپوزیت پوشش استفاده شد. اتانول با خلوص بالا (Merck, Germany , ٪۹۹/۹) به عنوان مایع سوسپانسیون و ید ($I_2$, Merck, Germany) به عنوان پراکنده‌ساز برای تهیه سوسپانسیون استفاده شد. برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از پودرهای هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم، سوسپانسیون‌هایی با غلظت‌های ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از اکسید تیتانیم تهیه شد. ابتدا پراکنده ساز ید با غلظت ۱ گرم بر لیتر به حلال اتانول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. ید با ایجاد بار مثبت بر روی سطح ذرات در سوسپانسیون، علاوه بر افزایش پایداری سوسپانسیون، امکان انجام فرآیند الکتروفورتیک را فراهم می‌آورد. سپس ۱ گرم از پودرهای هیدروکسی آپاتیت (H)، HA-10 wt.% $TiO_2$ (H10T) و HA-20 wt.% $TiO_2$ (H20T) به ۵۰ میلی لیتر از اتانول اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه التراسونیک در معرض امواج التراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز قرار می‌گیرند و سپس به طور مستقیم برای فرآیند لایه نشانی استفاده می‌شوند. قبل از لایه نشانی، چربی‌گیری زیرلایه‌های تیتانیومی با استفاده از استون در دستگاه التراسونیک به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. در ادامه اسیدشویی در محلول حاوی ۱۰٪ اسیدنیتریک و ۳٪ اسید هیدروفلوئوریک در دمای محیط و به مدت ۲ دقیقه، انجام شد. در انتها نمونه‌ها در آب مقطر شستشو شدند. الکترود کاری از آلیاژ Ti-6Al-4V و الکترود کمکی ازجنس فولاد زنگ نزن به صورت موازی با هم درون یک محفظه استوانه‌ای پلکسی گلاس به فاصله ۱ سانتی‌متر قرار گرفت. سطح اثر کاتد به اندازه ۱ سانتیمتر مکعب محدود شد. از منبع ولتاژ جریان مستقیم الکتروفورز (Consort EV 215) با قدرت تفکیک جریان در حد میلی آمپر برای اعمال ولتاژ استفاده شد. لایه نشانی الکتروفورتیک در ولتاژ ۲۰ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه برای سوسپانسیون‌های کامپوزیتی $HA/TiO_2$ با غلظت ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد اکسید تیتانیوم انجام شد. بعد از انجام فرآیند الکتروفورتیک، نمونه‌ها به مدت ۲٤ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. سپس به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد داخل کوره تحت اتمسفر آرگون با سرعت گرم شدن ۱۰ درجه بر دقیقه عملیات حرارتی شده و با همان سرعت در داخل کوره خنک شدند. آزمون ریزخراش برای بررسی چسبندگی ، رفتار سایشی و اندازه‌گیری چقرمگی شکست پوشش‌ها به وسیله دستگاه CSM Instruments Micro Scratch Tester انجام شد. از حالت نیروی پیشرونده برای آزمون ریزخراش با فرورونده مخروطی شکل راکول (Rockwell T-256) با شعاع رأس ۲۰۰ میکرومتر استفاده شد. در آزمون ریزخراش، نیروی پیشرونده از

نیروی ۰/۰۵ تا ماکزیمم ۱۰ نیوتن با سرعت ۱ میلیمتر بر دقیقه و طول روبش ۲ میلیمتر تغییر کرد. ریزساختار پوشش‌ها و شیارهای حاصل از آزمون ریزخراش، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی ( VEGA \\TESCAN) مجهز به طیف‌سنجی تفرقی انرژی مطالعه شد.

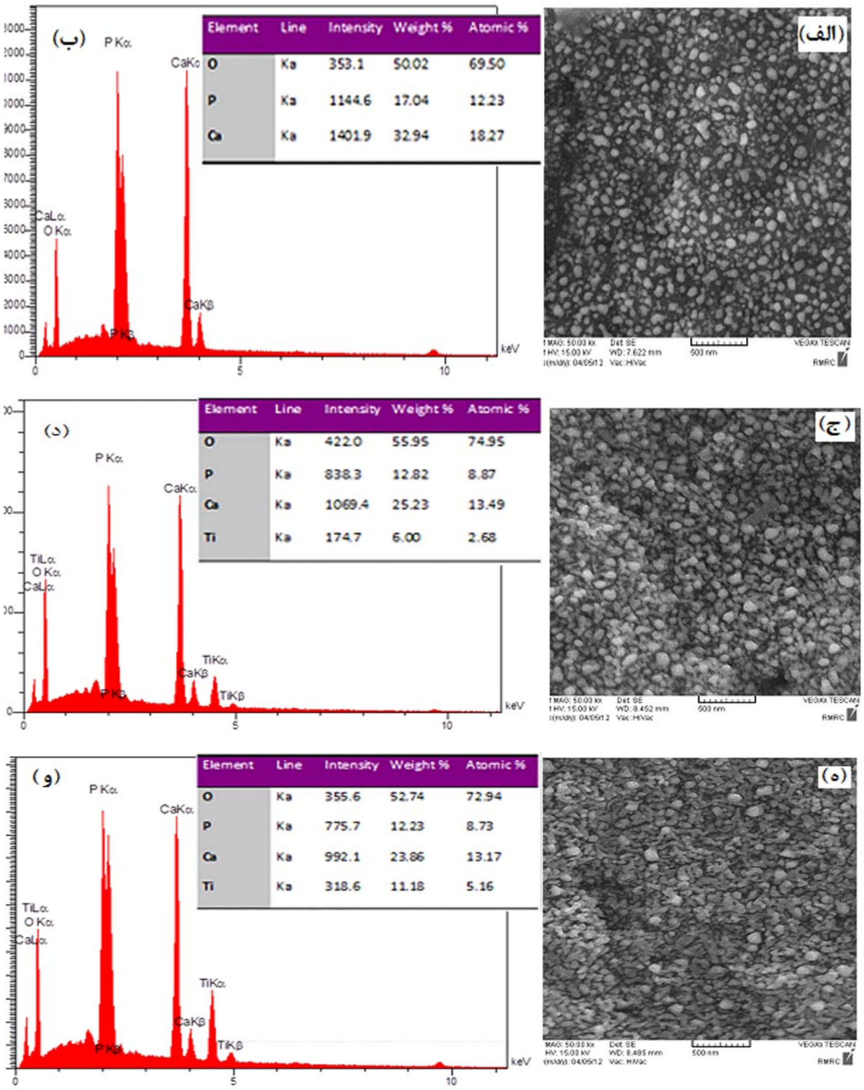
برای شناسایی ساختار فازی لایه پوشش، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips PW 1480) با مشخصات؛ طول موج ($\lambda$=۱/٥٤۰A) CuKα ، ولتاژ ۳۵ کیلوولت، جریان ۲۸/۵ میلی‌آمپر، سرعت ۲ °/min، اندازه گام °۰/۰۲ و زاویه پراش ($2\theta$) بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار پوشش، از روش طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR, Nicolet Nexus 670) در محدوده $cm^{-1}$ ٤۰۰۰-٤۰۰ و با سرعت روبش $cm^{-1}$ ١٦ استفاده شد.

## نتایج و بحث

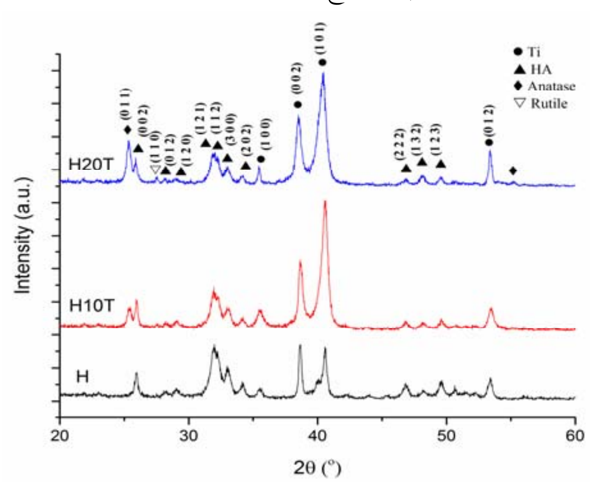
### مشخصه‌یابی

شکل (۱-الف)، (ج) و (ه) مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌های H، H10T و H20T را نشان می‌دهد. ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت، در مقایسه با پوشش‌های کامپوزیتی، ساختاری غیریکنواخت تر دارد. در حالی که با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش کامپوزیتی، ساختاری نسبتا یکنواخت با میزان کمتری از ذرات آگلومره به وجود می‌آید. ولتاژ اعمال شده (۲۰ ولت) بر ذرات اکسید تیتانیم باعث کمتر شدن نیروی اعمالی به ذرات و آگلومره‌های درشت هیدروکسی‌آپاتیت شده و در نتیجه سرعت حرکت آگلومره‌ها کاهش می‌یابد. لذا در مدت زمان پوشش دهی، آگلومره‌ها به میزان کمتری در ساختار پوشش قرار می‌گیرند. اگر نقاط سیاهرنگ موجود در ساختارها به عنوان تخلخل در نظر گرفته شوند، می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان اکسید تیتانیم پوشش، از تخلخل ساختارها کاسته می‌شود. دلیل این مطلب می-تواند ناشی از حضور ذرات اکسید تیتانیم در پوشش و قرارگیری در فضاهای خالی بین ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. آنالیز طیف‌سنج تفکیک انرژی در سطح پوشش‌های H، H10T و H20T در شکل (۱- ب)، (د و و) آورده شده است. به منظور بررسی میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش از آنالیز تفکیک انرژی استفاده شد. بر این اساس درصد وزنی برای نمونه‌های H10T و H20T به ترتیب ٪ ۹/۰۱ و ٪ ۱۸/٦۸ به دست آمد، که تطابق خوبی با میزان اکسید تیتانیم موجود در سوسپانسیون مورد استفاده برای تولید آن پوشش از خود نشان می‌دهد.

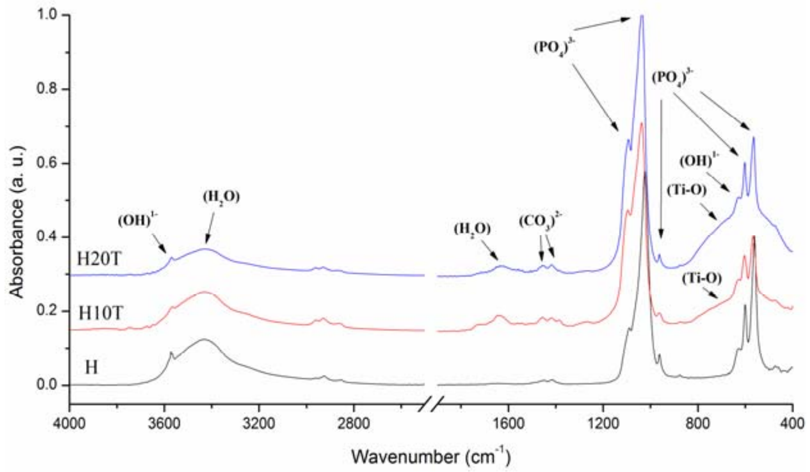
شکل (۲) طیف‌های پراش اشعه ایکس از سطح نمونه‌های H، H10T و H20T را نشان می‌دهد. براساس الگوهای پراش در تمامی نمونه‌ها، انعکاس‌های اصلی مربوط به هیدروکسی آپاتیت (JCPDS card # 09-0432) برای صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۲۱)، (۱۱۲) و (۳۰۰) به ترتیب در زوایای ($2\theta$) ۲۵/۹، ۳۱/۹، ۳۲/۳ و ° ۳۳ ظاهر می‌شود و پیک‌های مشخصه زیرلایه Ti (JCPDS card # 44-1294) در زوایای ($2\theta$) ۳۵/۵، ۳۸/۷، ٤۰/٦ و ° ٥۳/٤ قابل تشخیص هستند و به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۰۱۲) هستند. در نمونه‌های کامپوزیتی، انعکاس‌های اصلی اکسید تیتانیوم به صورت فاز آناتاز (JCPDS # 21-1272) در زوایای ($2\theta$) ۲٥/٤، ۳۷/۵، ۳۸، ٤۷/۹، ٥٤ و °٥٥/۲ به ترتیب برای صفحات (۰۱۱)، (۰۰٤)، (۱۰۳)، (۰۲۰)، (۰۱۵) و (۱۲۱) و به صورت فاز روتایل (JCPDS # 21-1276) در زوایای ($2\theta$) ° ۲۷/۵، ۳۵/۲، ۳۸/۹ و ٥٤/٥ به ترتیب برای صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۲۱۱) قابل مشاهده است. اگرچه به دلیل مقدار کم فاز روتایل در ساختار نمونه H10T پیک ضعیفی از آن دیده می‌شود و با افزایش میزان اکسید تیتانیم، شدت پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیم افزایش یافته که نشان دهنده افزایش محسوس اکسید تیتانیم در پوشش می‌باشد.




شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنج تفرقی انرژی از سطح پوشش‌های:
(الف، ب) H، (ج، د) H10T، (ه، و) H20T




شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های H، H10T و H20T




شکل ۳ طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های H، H10T و H20T

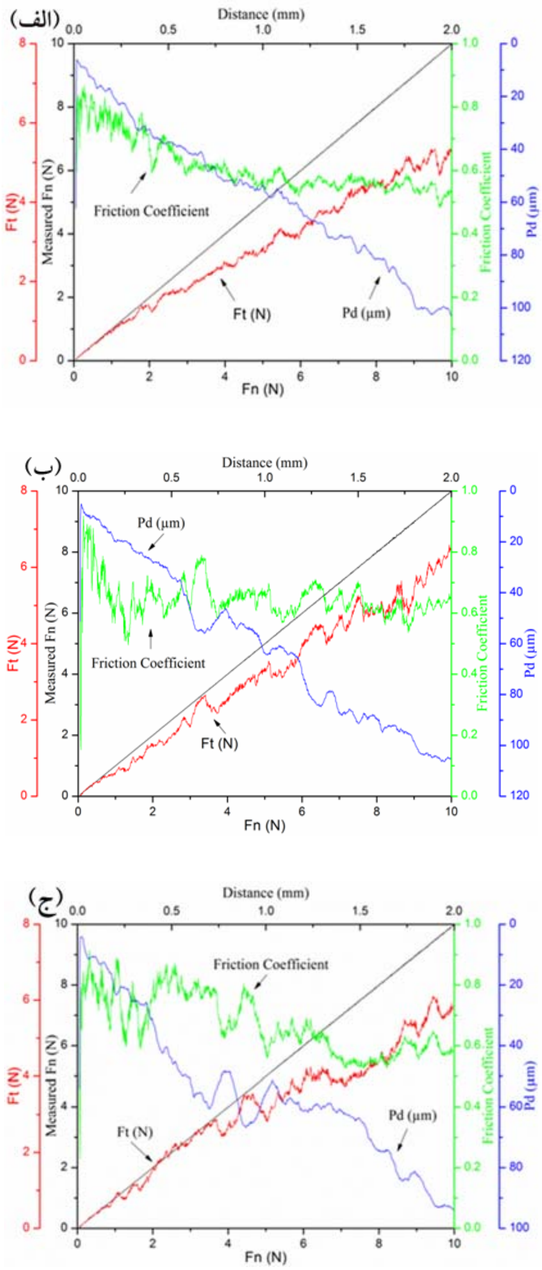
شکل (۳) طیف‌های FT-IR را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. پیک‌های ارتعاشی در عددهای موج ۵۷۰، ٦۰۲، ۱۰٤۷ و $cm^{-1}$ ۱۰۹۰ در تمامی نمونه‌ها مربوط به گروه بنیادین $PO_4^{3-}$ می‌شود. پیک‌های پهن در عدد موج‌های مربوط به آب جذب شده ۱٦۳۰ و $cm^{-1}$ ۳٤۲۳ و پیک‌های ارتعاشی از نوع انقباضی در عدد موج‌های ٦۳۲ و $cm^{-1}$ ۳۵۷۲ مربوط به گروه هیدروکسیل و پیک‌های کوچک موجود در عدد موج‌های ۱٤۲۰ و $cm^{-1}$ ۱٤۷۰ مربوط به گروه کربناتی ($CO_3^{2-}$) است که احتمالا نتیجه‌ی جذب دی‌اکسید کربن از محیط بر سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. شدت این پیک‌ها به قدری ضعیف هستند که بیانگر مقادیر ناچیز کربنات در ساختار پوشش است. اعوجاج موجود در محدوده عدد موج $cm^{-1}$ ۹۵۰– ٦۵۰ در نمونه‌های H10T و H20T مربوط به وجود پیوندهای Ti-O در اثر افزودن تیتانیا به هیدروکسی آپاتیت می‌شود.

## رفتار میکروتریبولوژی پوشش‌ها

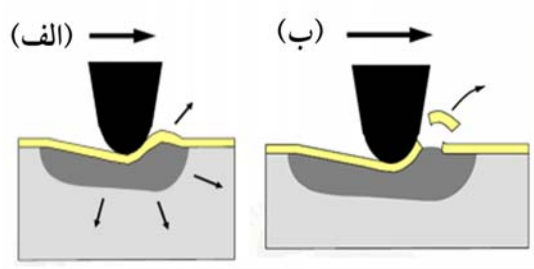
شکل (٤) نتایج آزمون ریزخراش را برای نمونه‌های H، H10T وH20T نشان می‌دهد، که شامل تغییرات ضریب اصطکاک، نیروی اصطکاک ($F_t$)، عمق نفوذ ($P_d$) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی ($F_n$) می‌شود. به هنگام آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، تغییر شکل پلاستیک در سطح لایه رسوبی و در تماس با رأس فرورونده به وجود می‌آید (شکل (۵–الف)). تا اینکه با افزایش نیروی عمودی در یک نیروی بحرانی مشخص ($L_{c1}$)، تخریب در سطح پوشش آغاز می‌شود. در ابتدا ترک‌هایی در سطح ظاهر می‌شوند و در ادامه در نیروی بحرانی دیگر ($L_{c2}$)، لایه رسوبی از سطح کنده می‌شود (شکل (۵–ب)).

مطابق با شکل (٦)، می‌توان با استفاده از بررسی تغییرات تشعشع اکوستیک (AE %) بر حسب مسافت (و یا Fn)، مقادیر $L_{c1}$ و $L_{c2}$ را استخراج نمود. اثر این تشعشعات تا قبل از یک مسافت بحرانی در تمامی نمونه‌ها به شکل هموار است و بعد از آن دچار نوسانات شدیدی می‌شود. شکل (۷) مقادیر نیروی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک ($L_{c1}$) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح ($L_{c2}$) را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ساییده شده بعد از انجام آزمون ریزخراش در شکل (۸) آورده شده است. با توجه به مسافت طی شده برای آغاز ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح می‌توان مشاهده کرد که در نمونه H20T این مقدار مسافت بحرانی بیشتر است و یا به

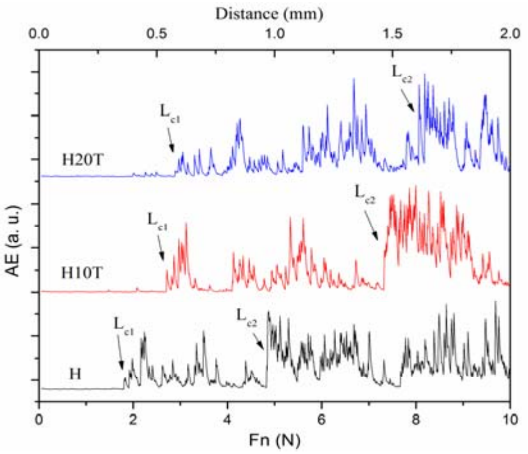
عبارت دیگر نیروی عمودی بیشتری را تا قبل از تخریب تحمل کرده است.



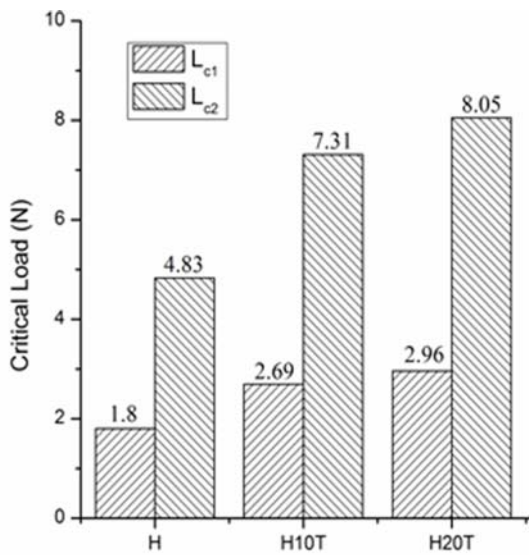

شکل ٤ تغییرات نیروی اصطکاک ($F_t$)، ضریب اصطکاک و عمق نفوذ ($P_d$) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی ($F_n$) حاصل از انجام آزمون ریز خراش برای نمونه های: الف) H، ب) H10T و ج) H20T



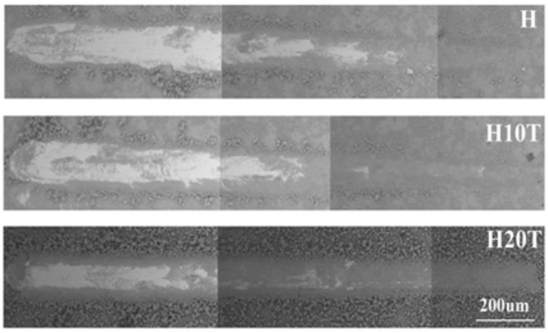

شکل ۵ نمای شمایی از تغییرشکل پلاستیک: الف) و تخریب در اثر جدا شدن لایه رسوبی، ب) به هنگام آزمون ریزخراش [37]




شکل ٦ تغییرات تشعشع اکوستیک (AE %) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی ($F_n$) برای نمونه‌های H، H10T و H20T




شکل ۷ نیروی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک ($L_{c1}$) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح ($L_{c2}$) برای نمونه‌های H، H10T و H20T




شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (در حالت BSE) از سطح ساییده شده بعد از آزمون ریزخراش برای نمونه‌های H، H10T و H20T

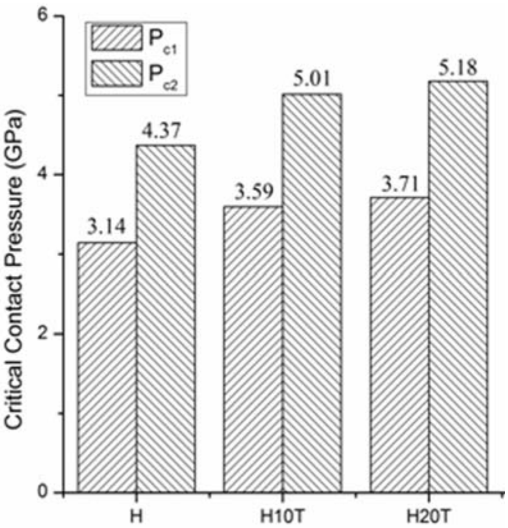
برای مقایسه چسبندگی پوشش‌ها در آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، از تئوری هرتز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در زیر فرورونده استفاده - شد [38]:

$$p_c = \frac{2}{3}\left(\frac{6L_cE^{*2}}{\pi^3R^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (۱)$$

که در آن $L_c$، نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش، R، شعاع رأس فرورونده و *E، مدول یانگ مؤثر است که از رابطه زیر به دست می آید [39]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{\left(1-\upsilon_i^2\right)}{E_i} + \frac{\left(1-\upsilon_s^2\right)}{E_s} \quad (۲)$$

که در آن E و v، به ترتیب مدول یانگ و ضریب پواسون و اندیس i وs به ترتیب نشان دهنده فرورونده و زیرلایه است. نمودار شکل (۹) مقادیر فشار تماسی بحرانی ($P_{c1}$ و $P_{c2}$) را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. بهبود چگالی و سختی پوشش H20T می‌تواند در افزایش نیروی بحرانی مورد نیاز برای تخریب پوشش در آزمون ریزخراش مؤثر باشد [38]. بدین ترتیب بیشترین مقدار برای فشار تماسی بحرانی در نمونه H20T مشاهده گردید. این مقدار فشار تماسی بحرانی ($P_{c1}$=۳/۷۱ GPa و $P_{c2}$=۵/۱۸ GPa) به دست آمده برای نمونه H20T با مقدار سختی استخوان انسان (بین ۰/۵ تا ۰/۷۵ GPa) قابل مقایسه است [40]. قبل از این فورسگرن و همکاران [40]، مقدار ۲/٤ GPa را برای فشار تماسی بحرانی در پوشش بیومیمتیک هیدروکسی آپاتیت گزارش کرده بودند.




شکل ۹ فشار تماسی بحرانی ($P_{c1}$ و $P_{c2}$) را برای نمونه‌های H، H10T و H20T

برای نشان دان نیروهای به وجود آمده به هنگام آزمون ریزخراش(نیروی افقی :$F_T$ و نیروی عمودی :$F_V$)، مطابق شکل (۱۰) فرض شد زمانی که فرورونده در عمق d قراردارد، S سطح فصل مشترک بین پروب و ماده، $A = \int_S -n_x dS$ تصویر S در صفحه نرمال بر محور x، p، محیط و ترک نیم دایره ای شکل در نزدیکی رأس پروب به وجود می‌آید. علاوه براین ماده به صورت ایزوتروپ الاستیک خطی و همگن فرض شد و اثر نیروی عمودی $F_V$ بر فرآیند شکست صرفه نظر شد. میدان تنشی به وجود آمده اطراف پروب به صورت تک محوری مطابق با رابطه زیر به دست می‌آید [39]:

$$\sigma_{xx} = -\frac{F_T}{A} \quad (۳)$$

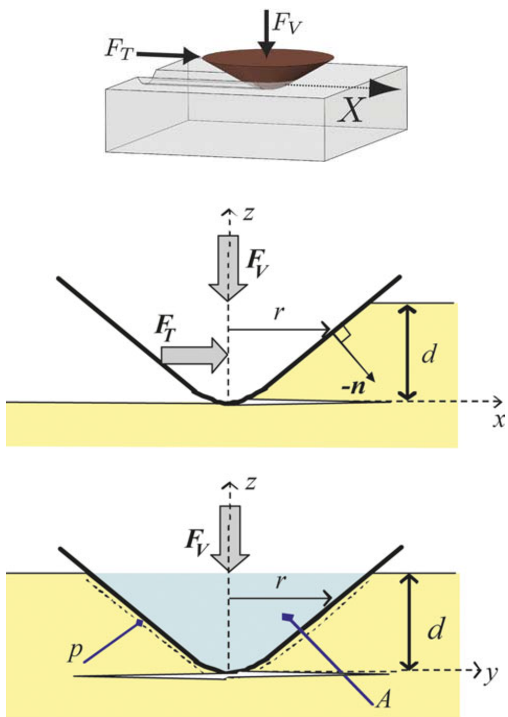
با استفاده از روش های مکانیک شکست الاستیک خطی، سرعت رهایی انرژی در فرآیند ریزخراش محاسبه می‌شود و رابطه زیر برای چقرمگی شکست ($K_c$) به دست می آید [37,41]:

$$K_c = \frac{F_T}{(2pA)^{1/2}} \qquad (٤)$$

بنابراین تعیین مقدار $K_c$ نیاز به محاسبه تابع زیر را دارد:

$$f = 2p(d)A(d) \qquad (٥)$$

که در آن d عمق نفوذ و مقدار f بر اساس هندسه فرورونده تعیین می‌شود. این مقدار برای فرورونده استفاده شده به شکل مخروطی و نیم زاویه رأس ٦٠ درجه برای مواد سرامیکی ($0 \le d \le 8\mu m$)، به صورت $f/R^3 = 54.51(d/R)^2$ گزارش شده است [37].



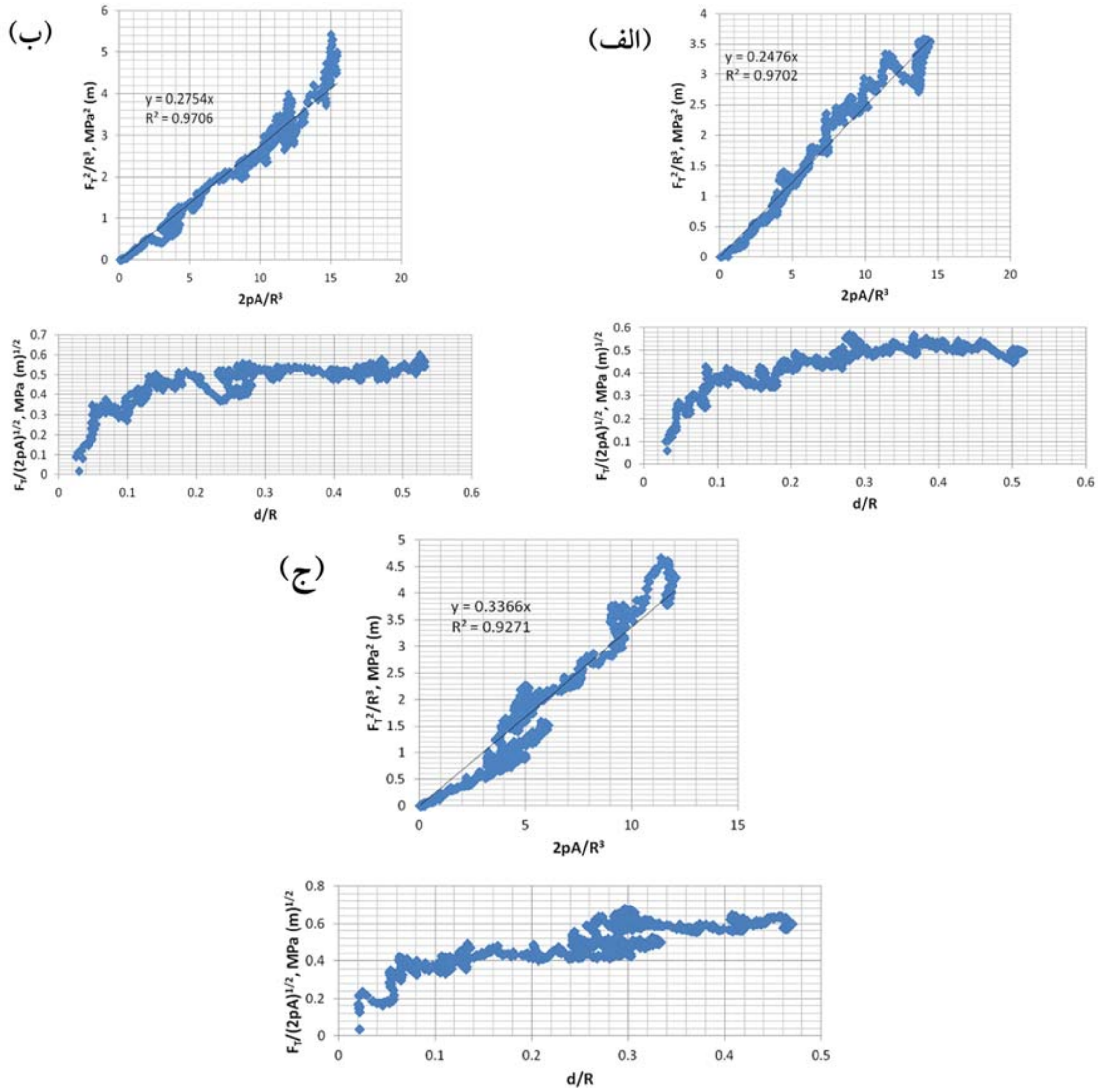

شکل ١٠ نمای شمایی از نیروهای به وجود آمده در آزمون ریزخراش و ترک نیم دایره ای شکل به وجود آمده در رأس پروب [37]

شکل (١١) نحوه به دست آوردن مقدار چقرمگی شکست برای پوشش‌ها با استفاده از رابطه (٤) را نشان می‌دهد، شیب خط در نمودار $F_T^2/R^3$ بر حسب $2pA/R^3$ معادل $K_{IC}^2$ است. همچنین در نمودار فاکتور شدت تنش ($F_T/[2pA]^{1/2}$) بر حسب d/R در عمق نفوذ بیشتر از ($d>d_{max}/2$)، مقدار فاکتور شدت تنش به مقدار ثابتی نزدیک می‌شود که همان $K_{IC}$ است. مقادیر چقرمگی شکست به دست آمده از انجام پنج بار آزمون ریزخراش در شکل (١٢) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافته است. لی و همکاران [42] با روشی متفاوت به وسیله آزمون سختی سنجی نشان دادند که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت به روش اسپری حرارتی می‌توان مقدار چقرمگی شکست را از $MPa\ m^{0.5}$ ٠/٤٨ برای هیدروکسی آپاتیت به ٠/٦٠ و $MPa\ m^{0.5}$ ٠/٦٧ برای پوشش کامپوزیتی به ترتیب با ١٠ و ٢٠ درصد حجمی تیتانیا افزایش داد. افزایش چقرمگی شکست با افزودن تیتانیا، به دلیل کاهش میزان تخلخل و ریزحفرات موجود در ساختار پوشش است [42]. بر اساس مکانیزم رشد ترک، ترک‌ها در جهتی با کمترین انرژی کرنشی رشد می‌کنند [43]. مسیر رشد ترک در اثر متصل شدن ریزترک‌ها به وجود می‌آید. همچنین اندازه و توزیع حفرات نقش زیادی در جوانه زنی و رشد ترک دارد [43]. در واقع حفرات، مسیر رشد ترک را تأمین می‌کنند. تأثیر ریزحفرات در طول مسیر رشد ترک، بر چقرمگی شکست توسط لگویلن [44] بیان شده است. بر این اساس رشد ترک در اثر جهش‌های ناگهانی و متوالی در هر حفره در طول مسیر پیشروی ترک به وجود می‌آید. ارتباط میان اندازه حفره و چقرمگی شکست به صورت زیر است [44]:

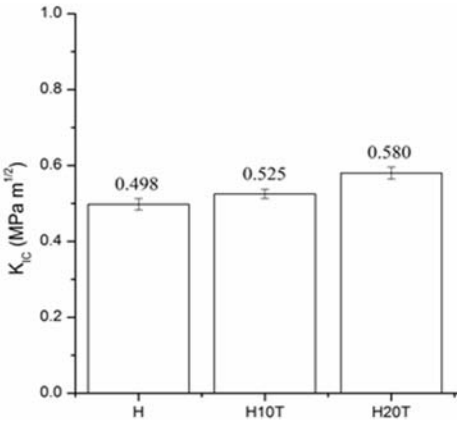
$$K_{IC}^{eff} = K_{IC}\sqrt{m} \qquad (٦)$$

که در آن $m=1-\lambda/\varepsilon$، $\lambda/\varepsilon$ میزان تخلخل در طول مسیر ترک، و $\lambda$ و $\varepsilon$ به ترتیب پارامترهای بدون بعد مربوط به قطر ریزحفرات و فاصله بین مراکز ریزحفرات هستند. بنابراین وجود ریزحفرات در مسیر پیشروی ترک اثر مخربی بر چقرمگی شکست می‌گذارد. با توجه به مقدار بیشینه چقرمگی شکست ( $MPa\ m^{1/2}$ ٠/٥٨٠) در نمونه H20T که با مقدار بیشینه فشار تماسی بحرانی برای تخریب در آزمون ریزخراش (شکل (٩)) همراه

است، می‌توان این نتیجه را گرفت که افزودن تیتانیا به ساختار پوشش با افزایش چگالی فشردگی و کاهش میزان ریزحفرات و ریزترک‌ها همراه است و باعث بهبود مقاومت شکست پوشش‌ها می‌شود. به دلیل وجود اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه Ti-6Al-4V ($\alpha_{Ti-6Al-4V}$= ۸/۹×۱۰$^{-6}$ K$^{-1}$) و هیدروکسی آپاتیت ($\alpha_{HA}$= ۱۴–۱۶×۱۰$^{-6}$ K$^{-1}$) تنش پسماند کششی در فصل مشترک زیرلایه–پوشش به وجود می‌آید، که خود منشأ ایجاد ریزترک‌ها در ساختار پوشش است [45,46]. با استفاده از ساختار کامپوزیتی و اضافه نمودن تیتانیا ($\alpha_{TiO2}$= ۱۰/۲×۱۰$^{-6}$ K$^{-1}$) می‌توان این عدم تطابق حرارتی بین زیرلایه و پوشش را کاهش داد و از تغییرات جهشی در تنش پسماند حرارتی واقع در فصل مشترک جلوگیری کرد و خواص مکانیکی پوشش را بهبود بخشید.




شکل ۱۱ تغییرات $F_T^2/R^3$ بر حسب $2pA/R^3$ و فاکتور شدت تنش ($F_T/[2pA]^{1/2}$) بر حسب d/R برای نمونه‌های: الف) H، ب) H10T، و ج) H20T




شکل ۱۲ چقرمگی شکست تعیین شده با استفاده از آزمون ریزخراش برای نمونه های H، H10T و H20T

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش از لایه نشانی الکتروفورتیک برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از نانوذرات $HA/TiO_2$ با ترکیب ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی اکسید تیتانیم بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. مقادیر نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک ($L_{c1}$) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح ($L_{c2}$) با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش افزایش یافت و بیشترین مقدار در نمونه H20T با توجه به مقدار مسافت بحرانی بیشتر و نیروی عمودی بیشتر تا قبل از تخریب حاصل شد. با استفاده از تئوری هرتز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش، چسبندگی پوشش‌ها با هم مقایسه شد و بیشترین مقدار فشار تماسی بحرانی ($P_{c1}$=۳/۷۱ GPa و $P_{c2}$=۵/۱۸ GPa) در نمونه H20T به دست آمد. مقادیر چقرمگی شکست به دست آمده از آزمون ریزخراش نشان داد که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافته است و مقدار بیشینه چقرمگی شکست (۰/۵۸۰ MPa m$^{1/2}$) در نمونه H20T مشاهده شد.

## مراجع


1. Paital S.R., Dahotre N.B., "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications : Materials, performance factors , and methodologies", *Scanning*, Vol. 66, pp. 1-70, (2009).
2. Jeong Y.-h., Choe H.-c., Brantley W.A., Sohn I.-b., "Surface & Coatings Technology Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti – 35Nb – 10Zr alloys after femtosecond laser texturing", *Surface & Coatings Technology*, (2012).
3. Zhang X., Li Q., Li L., Zhang P., Wang Z., Chen F., "Fabrication of hydroxyapatite / stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy", *Materials Letters*, Vol. 88, pp. 76-78, (2012).
4. Farnoush H., Abdi Bastami A., Sadeghi A., Aghazadeh Mohandesi J., Moztarzadeh F., "Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 20, pp. 90-97, (2013).
5. Kobayashi A., Subramanian B., "Hydroxyapatite and YSZ reinforced hydroxyapatite coatings by gas tunnel type plasma spraying", pp. 213-216, (2013).
6. Mittal M., Nath S.K., Prakash S., "Improvement in mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings by Al2O3 reinforcement", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, pp. 2838-2845, (2013).
7. Pateyron B., Pawłowski L., Calve N., Delluc G., Denoirjean A., "Modeling of phenomena occurring

in plasma jet during suspension spraying of hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 214, pp. 86-90, (2013).

8. Yang Y.C., Yang C.Y., "Mechanical and histological evaluation of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on a titanium bond coat", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 6509-6516, (2013).
9. Adibnia S., Nemati A., Fathi M.H., Baghshahi S., "Synthesis and characterization of sol-gel derived Hydroxyapatite- Bioglass composite nanopowders for biomedical applications", *Tissue Engineering*, Vol. 12, pp. 51-57, (2012).
10. Yelten A., Yilmaz S., Oktar F.N., "Sol – gel derived alumina – hydroxyapatite – tricalcium phosphate porous composite powders", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2659-2665, (2012).
11. Abdi Bastami A., Farnoush H., Sadeghi A., Aghazadeh Mohandesi J., "Sol–gel derived nanohydroxyapatite film on friction stir processed Ti–6Al–4V substrate", *Surface Engineering*, Vol. 29, pp. 205-210, (2013).
12. Farnoush H., Mohandesi J.A., Fatmehsari D.H., "Effect of particle size on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings: A kinetic study based on a statistical analysis", *International Journal of Applied Ceramic Technology,* Vol. 10, pp. 87-96, (2013).
13. Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J., Haghshenas Fatmehsari D., Moztarzadeh F., "Modification of electrophoretically deposited nano-hydroxyapatite coatings by wire brushing on Ti–6Al–4V substrates", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4885-4893, (2012).
14. Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J., Haghshenas Fatmehsari D., Moztarzadeh F., "A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite–titania nanocomposite based on a statistical approach", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6753-6767, (2012).
15. Farnoush H., Sadeghi A., Abdi Bastami A., Moztarzadeh F., Aghazadeh Mohandesi J., "An innovative fabrication of nano-HA coatings on Ti-CaP nanocomposite layer using a combination of friction stir processing and electrophoretic deposition", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1477-1483, (2013).
16. Gu C., Fu Q., Li H., Lu J., Zhang L., "Study on special morphology hydroxyapatite bioactive coating by electrochemical deposition", pp. 256-260, (2013).
17. Li D.H., Lin J., Lin D.Y., Wang X.X., "Synthesis and charaterization of silicon-substituted hydroxyapatite coating by electrochemical deposition on Ti substrate", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry,* Vol. 27, pp. 1027-1032, (2011).
18. Li D.H., Lin J., Lin D.Y., Wang X.X., "Synthesized silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrochemical deposition", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine,* Vol. 22, pp. 1205-1211, (2011).
19. Lu X., Zhang B., Wang Y., Zhou X., Weng J., Qu S., Feng B., Watari F., Ding Y., Leng Y., "Nano-Ag-loaded hydroxyapatite coatings on titanium surfaces by electrochemical deposition", *Journal of the Royal Society Interface,* Vol. 8, pp. 529-539, (2011).

20. Wang Y., Lu X., Li D., Feng B., Qu S., Weng J., "Hydroxyapatite/chitosan composite coatings on titanium surfaces by pulsed electrochemical deposition", *Acta Polymerica Sinica*, Vol., pp. 1244-1252, (2011).
21. Antebi B., Cheng X., Harris J.N., Gower L.B., Chen X.D., Ling J., "Biomimetic collagen-hydroxyapatite composite fabricated via a novel perfusion-flow mineralization technique", *Tissue Engineering - Part C: Methods*, Vol. 19, pp. 487-496, (2013).
22. Cai Q., Feng Q., Liu H., Yang X., "Preparation of biomimetic hydroxyapatite by biomineralization and calcination using poly(l-lactide)/gelatin composite fibrous mat as template", *Materials Letters*, Vol. 91, pp. 275-278, (2013).
23. Ciobanu G., Ciobanu O., "Investigation on the effect of collagen and vitamins on biomimetic hydroxyapatite coating formation on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, pp. 1683-1688, (2013).
24. Deplaine H., Lebourg M., Ripalda P., Vidaurre A., Sanz-Ramos P., Mora G., Prõsper F., Ochoa I., Doblaré M., Gõmez Ribelles J.L., Izal-Azcárate I., Gallego Ferrer G., "Biomimetic hydroxyapatite coating on pore walls improves osteointegration of poly(L-lactic acid) scaffolds", *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials,* Vol. 101 B, pp. 173-186, (2013).
25. Peng F., Shaw M.T., Olson J.R., Wei M., "Influence of surface treatment and biomimetic hydroxyapatite coating on the mechanical properties of hydroxyapatite/poly(L-lactic acid) fibers", *Journal of Biomaterials Applications,* Vol. 27, pp. 641-649, (2013).
26. Wu M., Wang Q., Liu X., Liu H., "Biomimetic synthesis and characterization of carbon nanofiber/ hydroxyapatite composite scaffolds", *Carbon*, Vol. 51, pp. 335-345, (2013).
27. Farnoush H., Muhaffel F., Cimenoglu H., "Fabrication and characterization of nano-HA-45S5 bioglass composite coatings on calcium-phosphate containing micro-arc oxidized CP-Ti substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 324, pp. 765-774, (2015).
28. Mohan L., Durgalakshmi D., Geetha M., Narayanan T.S.N.S., Asokamani R., "Electrophoretic deposition of nanocomposite ( HAp + TiO 2 ) on titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3435-3443, (2012).
29. Sadat-shojai M., Khorasani M.-t., Dinpanah-khoshdargi E., Jamshidi A., "Acta Biomaterialia Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures", *Acta Biomaterialia*, (2013).
30. Trommer R.M., Santos L.A., Bergmann C.P., "Alternative technique for hydroxyapatite coatings", Vol. 201, pp. 9587-9593, (2007).
31. Yang Y., Kim K.-h., Ong J.L., "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process — an alternative to plasma spraying", *Science*, Vol. 26, pp. 327-337, (2005).
32. Boccaccini A.R., Keim S., Ma R., Li Y., Zhitomirsky I., "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, Vol. 7 Suppl 5, pp. S581-613, (2010).
33. Wei M., Ruys A.J., Swain M.V., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., "Hydroxyapatite-coated metals:

Interfacial reactions during sintering", Vol. 6, pp. 101-106, (2006).
34. Cannillo V., Lusvarghi L., Sola A., "Production and characterization of plasma-sprayed $TiO_2$ – hydroxyapatite functionally graded coatings", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 28, pp. 2161-2169, (2008).
35. Zhou H., Lee J., "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 2769-2781, (2011).
36. Dorozhkin S.V., "Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 715-734, (2010).
37. Akono A.T., Randall N.X., Ulm F.J., "Experimental determination of the fracture toughness via microscratch tests: Application to polymers, ceramics, and metals", *Journal of Materials Research,* Vol. 27, pp. 485-493, (2012).
38. Barnes D., Johnson S., Snell R., Best S., "Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly ( carbonate urethane ) substrates", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,* Vol. 6, pp. 128-138, (2012).
39. Farnoush H., Mohandesi J.A., Çimenoğlu H., "Micro-scratch and corrosion behavior of functionally graded HA-TiO 2 nanostructured composite coatings fabricated by electrophoretic deposition", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials,* Vol. 46, pp. 31-40, (2015).
40. Forsgren J., Svahn F., Jarmar T., "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 980-984, (2007).
41. Akono A.T., Ulm F.J., "Fracture scaling relations for scratch tests of axisymmetric shape", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* Vol. 60, pp. 379-390, (2012).
42. Li H., Khor K.A., Cheang P., "Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings", Vol. 155, pp. 21-32, (2002).
43. Li H., Khor K.A., Kumar R., Cheang P., "Characterization of hydroxyapatiteynano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel ( HVOF ) spray process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 182, pp. 227-236, (2004).
44. Leguillon D., "Influence of micro-voids on toughness of interfaces", *Damage and Failure of Interface*, pp. 113–120, (1997).
45. Li H., Khor K.A., Cheang P., "Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel ( HVOF ) spray", *Science*, Vol. 23, pp. 85-91, (2002).
46. Saber-samandari S., Berndt C.C., Gross K.A., "Acta Biomaterialia Selection of the implant and coating materials for optimized performance by means of nanoindentation", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 874-881, (2011).